

N° 628.194



Classification Internationale :

C 09d

Brevet mis en lecture le :

29-5-1963

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
ET DE L'ÉNERGIE**BREVET D'INVENTION**

Le Ministre des Affaires Economiques et de l'Energie,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu le procès-verbal dressé le 8 février 1963 à 15 h. 15  
au greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;**ARRÊTE :**Article 1. — Il est délivré à la Société E. I. DU FOXT DE MEMOURS AND  
COMPANY,

Wilmington 18, Delaware (Etats-Unis d'Amérique),

représentée par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Microgels d'esters alcoylliques de l'acide  
méthacrylique et compositions en contenant.Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention,  
soit de l'exhaustivité de la description, et sans préjudice du droit des tiers.Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 28 février 1963.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur Général,

  
J. HAMELS

628194

BULLITT & HOCHBERG

FFD-1556

B.33.850

AMPH.-

DESCRIPTION

jointe à une demande de

## BREVET BELGE

déposée par la société dite :

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

ayant pour objet : " MICROGELS D'ESTERS ALCOYLIQUES DE L'ACIDE METHA-  
CRYLIQUE ET COMPOSITIONS EN CONTENANT ".-

---

Qualification proposée : BREVET D'INVENTION.

625194

B.33.850

DB/TO.

La présente invention est relative à des microgels d'esters alcoyliques inférieurs de l'acide méthacrylique et à des compositions de revêtement formulées avec de tels esters.

Les laques à base d'esters alcoyliques inférieurs de l'acide méthacrylique sont utilisées sur une grande échelle depuis quelques années, étant donné qu'elles peuvent être appliquées sur des supports et séchées, de manière à former des pellicules et des revêtements possédant une durabilité remarquable et une brillance durable. Ces laques contiennent habituellement, comme constituant filmogène principal, des homopolymères ou copolymères sensiblement linéaires d'esters alcoyliques de l'acide méthacrylique en solution dans un solvant organique. Ces laques habituelles doivent ordinairement être appliquées à des teneurs en matières solides comprises entre 10 et 20%. Lorsque des concentrations plus élevées en matières solides sont utilisées, les laques obtenues sont beaucoup trop visqueuses pour être appliquées par les procédés habituels et elles forment des revêtements rugueux et non uniformes.

Les organosols habituels, c'est-à-dire les suspensions de particules de polymère linéaire dans un liquide organique volatil, présentent divers avantages par rapport aux laques du type solution courantes, en ce sens qu'ils peuvent présenter des concentrations en matières solides beaucoup plus élevées et peuvent être préparés de manière à former des compositions fluides. Cependant, les organosols connus de polymères d'esters alcoyliques inférieurs de l'acide méthacrylique présentent plusieurs inconvénients. Ainsi, ils sont généralement instables

et les polymères y contenus se déposent, en particulier lorsque les organosols sont chauffés. Par ailleurs, à des concentrations en polymère de 20 à 40%, les organosols sont également assez visqueux et sont médiocrement atomisés par les techniques de pulvérisation usuelles, tandis qu'ils forment généralement des pellicules et revêtements rugueux et irréguliers. Lorsque les organosols sont appliqués à la brosse, des masses de polymère s'accumulent à l'avant de la brosse, en sorte qu'à l'arrière de celle-ci il reste un liquide volatil exempt de polymère. Au surplus, les revêtements d'organosols doivent souvent être polis de manière intense pour présenter la brillance voulue.

Les microgels et les compositions de revêtements formées de ceux-ci présentent nombre des avantages des organosols, tout en ne possédant pas plusieurs des inconvénients susmentionnés. Ainsi, ces microgels peuvent être formulés, de façon à former des compositions fluides à forte teneur en matières solides. Le terme "microgel", tel qu'il est utilisé dans le présent mémoire, désigne des particules de dimensions colloïdales, par exemple, de 0,05 à 1 micron de diamètre, ces dimensions étant déterminées par dispersion de la lumière ou à l'aide d'un microscope électronique, ces particules étant formées par gélification dans les particules de monomères-polymères en cours de polymérisation en émulsion ou suspension. Les microgels sont constitués de molécules de poids moléculaire élevé (de l'ordre de 10 billions à 100 billions), qui contiennent des points de réticulation et sont comparables, au point de vue de leur calibre, aux particules en émulsion ou suspension dans lesquelles ils sont formés. Des solvants forts font gonfler ces particules, mais n'en détruisent pas la structure réticulée. Les systèmes dispersés connus de microgels dans des solvants, c'est-à-dire les microsols n'ont cependant pas convenu pour des compositions

de revêtement. Ainsi, lorsque ces microsols sont étendus par pulvérisation, les revêtements obtenus sont rugueux et irréguliers, tout en présentant de nombreuses boursouflures ou cloques.

La demanderesse a découvert des microgels qui ne possèdent pas les inconvénients susénoncés et qui peuvent être utilisés pour former des compositions pouvant être appliquées, de manière à former des revêtements et des pellicules lisses, dures et résistant à l'endommagement, ces pellicules et revêtements étant stables et possédant une concentration élevée en matières solides.

Les microgels suivant la présente invention sont constitués par un copolymère réticulé de 95 à 99,9 et, de préférence, de 99,5 à 99,9, mole pourcent de monomère mono-éthyléniquement insaturé, dont une fraction importante est constituée par un ester alcoylique inférieur d'acide méthacrylique et de 5 à 0,1 et, de préférence, 0,5 à 0,1 mole pourcent d'un agent de réticulation contenant au moins deux doubles liaisons, le microgel ayant un taux de gonflement dans le toluène d'environ 2 à 6 et, de préférence, de 3 à 4, et étant sensiblement exempt de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 200.000, ce poids moléculaire étant déterminé d'après la viscosité du polymère. L'expression "polymère sensiblement non réticulé", telle qu'elle est utilisée dans le présent mémoire, se rapporte aux polymères qui sont principalement linéaires ou ramifiés, par opposition au réseau réticulé présent dans les particules de microgel. Lorsqu'un microgel suivant la présente invention est mélangé à de l'acétone ou à de l'acétate de 2-éthoxyéthyle et centrifugé de la manière décrite plus loin, le polymère sensiblement non réticulé reste en solution, tandis que les particules de microgel se déposent.

Les compositions de revêtement suivant la présente invention sont des microsols, c'est-à-dire des systèmes dispersés

lyophiles contenant du solvant et, comme constituant filmogène essentiel, au moins un des microgels susmentionnés. Dans ces microsols, les microgels forment un système dispersé moléculairement hétérogène. Les particules de microgel sensiblement unimoléculaires, à cause de leur taille, donnent aux microsols un aspect trouble ou laiteux. À proprement parler, les microsols constituent réellement des solutions.

Les monomères monoéthyléniquement non saturés, qui sont utilisés pour préparer les microgels suivant la présente invention, sont constitués d'une fraction principale et, de préférence, de 70 à 100 mole pourcent d'au moins un ester alcoolique inférieur de l'acide méthacrylique, c'est-à-dire au moins un ester de l'acide méthacrylique et d'un alcool contenant 1 à 8 atomes de carbone. Parmi ces esters, on peut citer, par exemple, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-amyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle et le méthacrylate de n-octyle. D'autres monomères éthyléniquement saturés copolymérisables peuvent être ajoutés en petites proportions. Ces monomères sont, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les esters contenant 1 à 4 atomes de carbone, c'est-à-dire les esters méthyle à butyle de l'acide acrylique, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le styrène, l'isobutylène, le propylène, l'éthylène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le chlorure d'allyle, l'acide itaconique et leurs mélanges. Sont préférés les microgels dont le constituant mono-éthyléniquement insaturé est constitué d'esters d'alcools comptant 1 à 4 atomes de carbone avec de l'acide méthacrylique et, en particulier, le méthacrylate de méthyle.

Comme exemples d'agents de réticulation contenant au moins deux doubles liaisons éthyléniques, qui peuvent être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer

le diméthacrylate de glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le méthylène bisacrylamide, le méthylène bisméthacrylamide, le divinyl benzène, le méthacrylate de vinyle, le crotonate de vinyle, l'acrylate de vinyle, le vinyl acétylène, le trivinyl benzène, le triméthacrylate de glycérine, le tétraméthacrylate de pentaérythritol, le cyanurate de triallyle, le divinyl acétylène, le divinyl éthane, le sulfure de divinyle, le divinyl sulfone, l'hexatriène, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diallyl cyanamide, le diacrylate de glycol, le divinyl éther d'éthylène glycol, le phtalate de diallyle, le divinyl diméthyl silane et l'éther trivinyle de glycérol. Les esters d'acide méthacrylique de diols ainsi que les dérivés de méthacrylamide d'amines difonctionnelles sont préférés. Le diméthacrylate d'éthylène glycol et le méthylène bisméthacrylamide sont particulièrement préférés, parce qu'ils réagissent rapidement et se réticulent de manière efficace, lorsqu'ils sont présents en petites quantités.

Comme on l'a signalé plus haut, les microgels suivant la présente invention ont un taux de gonflement dans le toluène d'environ 2 à 6 et, de préférence, de 3 à 4. Cette propriété des microgels est critique. Les microgels, dont le taux de gonflement est inférieur à environ 2, ont une très petite affinité pour les solvants ou les solutions de polymère et ne peuvent pas être transformés en microsols stables, dans lesquels les microgels ne flocculent pas ou ne se déposent pas. Les microgels, dont le taux de gonflement dans le toluène est supérieur à environ 6 et est, par exemple, de 10 ou 20, gonflent fortement dans les microsols qui en contiennent, en sorte que les compositions obtenues sont visqueuses et difficiles à appliquer. Par ailleurs, dans ces microsols, aux concentrations pratiques en matières solides, les microgels absorbent une fraction tellement grande du solvant qu'il ne reste plus suffisamment de

solvant pour disperser le microgel et le pigment éventuel ou les autres matières d'addition y mélangées. Ce dernier problème se pose de manière particulièrement sérieuse, lorsque des revêtements humides de ces microsols sont appliqués.

Le taux de gonflement des microgels suivant la présente invention dans le toluène est déterminé par l'équation :

$$R = \frac{\text{viscosité spécifique}}{2,5 C}$$

dans laquelle R est le taux de gonflement et C est le nombre de grammes de microgel par gramme de microsol. La viscosité spécifique est déterminée par un procédé analogue à celui décrit dans A.S.T.M. Specification D 1243-54. En bref, 0,4 g de microgel sont dispersés dans 50 millilitres de toluène et chauffés à 100°C pendant environ 30 à 60 minutes. On ajoute ensuite du toluène à la dispersion pour amener le volume total à exactement 100 millilitres. Les viscosités de la dispersion et du toluène sont alors déterminées à l'aide d'une viscosité d'Ubbelohde Série U-1,0 selon A.S.T.M. Specification D 445. La viscosité spécifique est le rapport de la viscosité cinématique de la dispersion de microgel à la viscosité cinématique de toluène, moins 1.

Comme on l'a signalé plus haut, les microgels suivant la présente invention doivent être sensiblement exempts de polymère sensiblement non réticulé. Initialement, au cours de la polymérisation du monomère monoéthyléniquement insaturé et de l'agent de réticulation, il se forme des polymères sensiblement linéaires. Ces polymères croissent à mesure que la réaction de polymérisation se poursuit, en liant un monomère monofonctionnel à l'agent de réticulation, principalement par l'intermédiaire d'une double liaison éthylénique de l'agent de réticulation. Lorsque la réaction progresse vers son terme et lorsque le nombre de doubles liaisons pendantes n'ayant pas réagi (c'est-à-dire les doubles liaisons n'ayant pas réagi



dans l'agent de réticulation) dans les molécules de polymère devient relativement élevé, par rapport au nombre de molécules de monomère, la réaction de réticulation, qui implique l'attaque de radicaux libres sur les doubles liaisons éthyléniques pendantes dans les chaînes en cours de croissance ou les chaînes mortes est favorisée. Cette dernière réaction a pour effet de former une particule de microgel ramifiée et finalement réticulée. Il a été découvert à présent que vers la fin de la réaction, lorsque le microgel réticulé est formé, des fractions faibles mais notables de polymère linéaire sensiblement non réticulé et de poids moléculaire élevé se forment. A moins que des précautions spéciales soient prises pour limiter cette réaction de formation de polymères sensiblement non réticulés, les produits obtenus ne sont pas utilisables pour des compositions de revêtement à base de microgel.

La figure unique du dessin ci-annexé est un schéma semi-logarithmique, qui indique la corrélation entre la fraction pondérale maximale permise de polymère sensiblement non réticulé dans les microgels suivant l'invention, avec le poids moléculaire du polymère sensiblement non réticulé, ladite fraction de polymère sensiblement réticulé étant indiquée en ordonnée ( $\times 10^2$ ), tandis que le poids moléculaire du polymère sensiblement non réticulé ( $\times 10^{-5}$ ) est indiqué en abscisse. Les microgels dont la concentration en polymère non réticulé d'un poids moléculaire moyen supérieur à 200.000 tombe dans la zone à hachures du graphique peuvent être utilisés pour former des compositions de revêtement possédant des propriétés excellentes pour leur application, ces compositions pouvant être appliquées sur des supports, de manière à former des pellicules et revêtements lisses, durs et résistant à l'endommagement. Les microgels dont la teneur en polymère sensiblement non réticulé tombe dans la zone non hachurée B forment, lorsqu'ils sont utilisés dans des compositions de revêtement, des revêtements

rugueux, comportant des boursoufflures, irréguliers et extrêmement difficiles à appliquer. Il est à noter que la concentration permise en polymère sensiblement non réticulé possédant un poids moléculaire moyen supérieur à environ 200.000 (déterminé en fonction de leur viscosité) est extrêmement faible, en comparaison du poids total du microgel; c'est ainsi que la fraction pondérale maximale permmissible de polymère sensiblement non réticulé possédant un poids moléculaire moyen (viscosité) de 500.000 est d'environ  $5 \times 10^{-3}$ , celle du polymère ayant un poids moléculaire moyen (viscosité) de 1.800.000 est d'environ  $1 \times 10^{-3}$  et celle du polymère ayant un poids moléculaire moyen d'environ 4.500.000 est d'environ  $5 \times 10^{-4}$ . Il est donc clair que l'expression "essentiellement exempt de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen (viscosité) supérieur à environ 200.000" désigne des microgels, dans lesquels le polymère non réticulé tombe dans la zone hachurée A du dessin. Etant donné que les microgels qui possèdent le taux de gonflement requis sont habituellement transformés A raison d'environ 80 à 90% en polymères réticulés, les points se trouvant au-dessus d'une fraction pondérale d'environ 0,20 ont peu de signification.

La quantité de polymère sensiblement non réticulé et le poids moléculaire de ce polymère peuvent être déterminés, en dispersant d'abord environ 5 parties en poids du microgel dans environ 95 parties en poids d'acétone ou d'acétate de 2-éthoxyéthyle, puis en centrifugeant la dispersion obtenue par application d'une force centrifuge correspondant à environ 60.000 fois la pesanteur, jusqu'à ce que sensiblement toutes les particules de microgel se déposent ou jusqu'à ce qu'au moins une fraction surnageante claire de produit centrifugé se forme. La concentration en matières solides du produit centrifugé, qui se présente sous forme d'une solution du polymère sensible-

ment non réticulé est déterminée par évaporation d'une fraction aliquote de ce produit centrifugé. Cette détermination indique la concentration en polymère sensiblement non réticulé. La viscosité d'une fraction aliquote similaire du produit centrifugé et le poids moléculaire en est déterminé par l'équation de Satudinger:

$$M = K \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right)^{1/a} = 7,9 \times 10^5 \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right)^{1,43}$$

dans laquelle M est le poids moléculaire moyen, C est la concentration en polymère en grammes par 100 ml de solution et  $\frac{\eta_{sp}}{C}$  est la viscosité spécifique du produit centrifugé.

Les produits suivant la présente invention se préparent, en formant une émulsion aqueuse de monomère monoéthyléniquement non saturé et d'agent de réticulation, en chauffant l'émulsion à une température d'environ 40 à 100°C jusqu'à ce que la réaction soit sensiblement complète, de façon à former un matériau possédant un taux de gonflement d'environ 2 à 6, en ajoutant, au cours de la réaction, un mélange réactionnel, un agent inhibant la formation de matières sensiblement non réticulées de poids moléculaire élevé.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé suivant la présente invention, on commence par disperser dans de l'eau du monomère <sup>mono-</sup>éthyléniquement insaturé, un agent de réticulation, ainsi que des initiateurs et émulsionnants appropriés bien connus. Bien que des charges contenant jusqu'à environ 70% de matière copolymérisable puissent être utilisées, la charge est constituée, de préférence, par environ 25 à 50% en poids de matières copolymérisables. On peut utiliser n'importe quel émulsionnant anionique, cationique ou non ionique classique et n'importe quel initiateur soluble dans l'eau. Comme exemples d'agents émulsionnants utilisables, on peut citer le lauryl sulfate de sodium, le chlorure de lauryl pyridine, le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, la silice colloïdale, les

phosphates organiques anioniques, la montmorillonite magnésique, le produit de réaction de 12 à 13 moles d'oxyde d'éthylène avec 1 mole d'octyl phéngl, les alcoyl sulfates de sodium et leurs mélanges. Ordinairement, on utilise 0,25 à 4% d'agent émulsionnant, par rapport au poids total des réactifs. Comme exemples d'initiateurs, on peut citer le persulfate de potassium, le persulfate de sodium, le persulfate d'ammonium, l'hydroperoxyde de tert.-butyle, le peroxyde d'hydrogène, l'azo bis (isobutyronitrile), l'azo bis (isobutyroimidine chlorhydrate), divers systèmes Redox (réduction-oxydation) tels que le peroxyde d'hydrogène et le sulfate ferreux, ainsi que des combinaisons bien connues de persulfate et de bisulfate, etc. Ordinairement, on utilise environ 0,05 à 5% en poids d'initiateur, par rapport au poids des monomères copolymérisables.

L'émulsion contenant les monomères copolymérisables, l'initiateur et l'émulsionnant est ensuite chauffée à une température comprise entre environ 40 et 110°C, jusqu'à ce que la polymérisation soit achevée à 80-95% et, de préférence, à environ 85-90%. Le degré d'achèvement de la réaction peut être déterminé, en plaçant un échantillon de 0,5 g du mélange réactionnel sur une cuvette d'évaporation de 5 cm, en chauffant l'échantillon dans un four à circulation d'air chaud pendant environ 1 heure à 110°C et en pesant ensuite l'échantillon obtenu, pour déterminer la concentration en matières solides du mélange réactionnel. A ce moment, au moins 25% environ et, de préférence, environ 25 à 100% en poids d'un solvant non miscible à l'eau des monomères, tel que, par exemple, du toluène, du benzène, du bichlorure d'éthylène, du chloroforme ou un mélange de ces solvants sont ajoutés au mélange réactionnel, les pourcentages étant basés sur le poids de monomère. La polymérisation se poursuit sensiblement à la même température et, de préférence, à la température de reflux, jusqu'à ce que cette polymérisation soit complète à environ 95-100%.

Dans une variante du mode opératoire décrit ci-dessus, on ajoute au moins 25% environ et, de préférence, 25 à 100% en poids du solvant non miscible à l'eau susmentionné à la charge initiale, ces pourcentages étant également basés sur le poids de monomère. Dans ce cas, la réaction peut se dérouler jusqu'à être sensiblement complète et sans autre addition d'agents modificateurs.

On peut aussi opérer de la manière décrite en premier lieu, si ce n'est qu'au lieu d'ajouter du solvant vers la fin de la polymérisation, un agent de transfert de chaîne peut être ajouté. On utilise habituellement au moins 0,05% et, de préférence, de 0,05 à 1% environ d'agent de transfert de chaîne, par rapport au poids des monomères. L'agent de transfert de chaîne est, de préférence, aussi ajouté en deux fractions, la première étant ajoutée lorsque la polymérisation est achevée à raison d'environ 85 à 90% et la seconde fraction étant ajoutée lorsque la polymérisation est achevée à raison d'environ 90 à 95%. Ces agents de transfert de chaîne inhibent la formation de polymères sensiblement non réticulés à longue chaîne, en achevant la croissance de la chaîne et en transférant les centres actifs de polymérisation à d'autres chaînes de polymères. Comme agents de transfert de chaîne actifs, on peut citer, par exemple, le thiophénol, les thiophénols substitués, tels que le 4-méthylphényl mercaptan, les alcoyl mercaptans en  $C_2$  à  $C_6$ , tels que le tert.-amyl mercaptan, le n-butylmercaptan, l'éthyl mercaptan et l'isopropyl mercaptan, le tétrabromure de carbone, l'éthyl benzène, le pentaphényl éthane, le thioglycolate d'éthyle ainsi que leurs mélanges, qui ont une constante de transfert de chaîne supérieure à environ 0,1. Les constantes de transfert de chaîne sont définies par Paul J. Flory dans "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, page 138 et seq. (1953).

628194

Une autre variante du mode opératoire général décrit ci-dessus consiste à préparer une émulsion d'une petite fraction de monomère monoéthyléniquement non saturé, d'agent de réticulation et d'environ 0,25 à 1 mole d'agent de transfert de chaîne par mole d'agent de réticulation, puis à ajouter le monomère monoéthyléniquement insaturé restant à une vitesse sensiblement égale à celle à laquelle il se polymérise. Un procédé convenable pour déterminer la vitesse à laquelle le monomère monoéthyléniquement insaturé doit être ajouté consiste à exécuter la réaction à la température de reflux, soit ordinairement à environ 90°C et à ajouter le monomère à une vitesse suffisante pour maintenir la réaction exothermique au reflux. Un autre procédé convenable pour déterminer la vitesse d'addition consiste à ajouter le monomère à un débit suffisant pour maintenir la réaction exothermique à une température comprise entre environ 40 et 100°C.

Lorsque la réaction est achevée, le microgel obtenu est séparé et séché. Un procédé convenable consiste à filtrer le microgel, puis à sécher par pulvérisation ou dans un tambour le produit obtenu. Le produit humide peut aussi être dispersé dans un non solvant, tel que l'hexane, et être distillé azéotropiquement, pour éliminer l'eau entraînée. Le microgel séché présente habituellement un calibre particulière d'environ 0,05 à 1 micron et, de préférence, d'environ 0,1 à 0,5 micron. Lorsqu'on procède à une polymérisation en suspension, plutôt qu'à une polymérisation en émulsion, ce qui a pour effet de produire des particules un peu plus grosses, le microgel est, de préférence, broyé, de façon que le calibre des particules se trouve dans les limites indiquées ci-dessus.

Les microgels suivant la présente invention, préparés de la manière décrite plus haut, peuvent être utilisés pour former des compositions de revêtement, en les mélangeant simplement aux solvants et diluants pour laques courants qui sont

communément utilisés pour préparer des laques d'esters alcoyliques inférieurs de l'acide méthacrylique, tels que, par exemple, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, ou l'acétate de 2-éthoxyéthyle; les cétones, telles que l'acétone, la méthyléthyl cétone, ou la méthyl isobutyl cétone; les alcools, tels que l'éthanol, le 2-propanol ou le n-butanol; les éthers tels que l'éther monobutylique d'éthylène glycol, les hydrocarbures, tels que le toluène, le xylène ou le naphte ou leurs mélanges. Cependant, les microgels, sont de préférence, mélangés à une solution d'une autre matière filmogène organique désignée, dans la suite du présent mémoire, sous l'appellation de "polymère de support". Comme exemples de polymères de support utilisables dans les compositions à base de microgels, c'est-à-dire dans les microsols suivant la présente invention, on peut citer la nitrocellulose; l'acétate butyrate de cellulose, l'acétate de cellulose, les copolymères de chlorure de vinyle contenant une proportion majeure (habituellement au moins 85% environ en poids) de chlorure de vinyle et une proportion mineure, par exemple, d'acétate de vinyle, de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile, d'acide maléique, d'acide fumarique, ou d'acide acrylique ou leurs esters; <sup>liné</sup> homopolymères et copolymères linéaires des esters alcoyliques inférieurs susmentionnés de l'acide méthacrylique; des résines amino-aldéhyde, telles que celles formées par la réaction de polyamides telles que, par exemple, la mélamine et l'urée avec des aldéhydes tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le furfural, en particulier leurs dérivés étherifiés, tels que les résines urée formaldéhyde et mélamine formaldéhyde butylées et des matières alcoylées semblables; des résines alkyde modifiées par des huiles, des résines polyépoxy-polyhydroxylées, etc. Une condition à laquelle le polymère de support doit absolument répondre est celle d'être soluble dans le microgel et compatible avec lui, c'est-à-dire

que le microgel doit être apte à former un système dispersé lyophile dans le polymère de support et dans les revêtements séchés. Bien que l'on puisse utiliser seulement environ 20% de microgel par rapport au poids total du constituant filmogène, dans les compositions susmentionnées, on préfère habituellement, pour tirer pleinement profit de la concentration élevée en matières solides conférée aux compositions de revêtement formulées à l'aide de ce microgel, utiliser environ 50 à 75% de microgel et 25 à 50% de polymère de support.

Comme il est d'usage dans cette technique, d'autres agents modificateurs bien connus, tels que des pigments, des diluants, des plastifiants et des agents de réglage de la fluidité peuvent être ajoutés en quantités ordinaires aux compositions suivant la présente invention. Comme exemples de pigments et de charges, ou diluants, on peut citer les oxydes, hydroxydes, chromates, silicates, sulfures, sulfates, carbonates de métaux, les noirs de carbone, les colorants organiques ainsi que leurs laques et les pigments de métaux en flocons ou paillettes. Comme exemples de plastifiants, on peut citer le phtalate de dibenzyle, le phtalate de butyle et de cyclohexyle, les esters mixtes d'acide benzoïque et d'acides d'huiles grasses de pentaérythritol, le poly(propylène adipate), le dibenzoate de diéthylène glycol, le succinate de tétrabutylthioglycolate de butyl phtalyl butyle, le citrate d'acétyl tributyle, le phtalate de dibenzyle, le phosphate de tricrésyle, le toluène éthyl sulfonamide, l'hexaméthylène diphtalate de di(2-éthylhexyle), le phtalate de di(méthoxycyclohexyle), le phtalate de dibutyle, le phosphate de triphényle, le phtalate de 2-éthylhexyl benzyle, le phtalate de dicyclohexyle et le phtalate de benzyl butyle. Comme il ressort de la description précédente, les matières d'addition qui détruisent la nature lyophile des microsols doivent être exclues.



Les microgels suivant la présente invention conviennent pour former des compositions de revêtement possédant une forte concentration en matières solides et pouvant être appliquées par n'importe laquelle des techniques d'enduction courantes, par exemple au rouleau, à la brosse et, en particulier, par pulvérisation, de manière à former des revêtements uniformes, lisses, durs, résistant à l'endommagement et résistant à l'impression. Ainsi, des compositions de revêtement suivant la présente invention peuvent, par exemple, contenir au moins 50% environ de matière filmogène organique de plus, par unité de poids de la composition, que les laques habituelles à base d'esters alcoyliques inférieurs de l'acide méthacrylique. Les compositions de revêtement contenant les microgels suivant la présente invention peuvent être utilisées dans un grand nombre d'applications dans lesquelles les laques habituelles à base d'esters alcoyliques inférieurs de l'acide méthacrylique sont utilisées à présent, de manière à former des pellicules et revêtements possédant une excellente durabilité et un brillant très durable.

Les exemples suivants illustreront davantage l'invention, sans que celle-ci y soit limitée. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont en poids.

#### EXEMPLE 1.

Les matières suivantes sont chargées dans un récipient de réaction, agitées pour former une dispersion uniforme et chauffées dans une atmosphère d'azote à 60°C pendant environ 115 minutes :

|   | <u>parties</u> |
|---|----------------|
| Eau distillée   | 4.800          |
| Méthacrylate de méthyle   | 2.400          |
| Diméthacrylate d'éthylène   | 48             |
| Alkyl sulfate de sodium secondaire-<br>agent dispersant ("Tergitol" 7-<br>Union Carbide & Carbon Corporation) | 18             |
| Persulfate de potassium (solution<br>aqueuse à 4%)  | 60             |

A ce moment, la réaction est complète à environ 90%. On ajoute ensuite 24 parties de tert.-amyl mercaptan (agent de transfert de chaîne) et 0,6 partie d'azobisisobutyronitrile (catalyseur) dissous dans 10 parties de méthacrylate de méthyle au mélange réactionnel et on continue à faire réagir le mélange à une température de 60°C pendant 25 minutes supplémentaires. La réaction est alors achevée à raison d'environ 95%. Enfin, le microgel obtenu est traité au moyen d'air, afin d'éliminer le tert.-amyl mercaptan résiduel, puis filtré à travers une couche de feutre et finalement séché à température ambiante. On obtient, avec un rendement de 88%, un microgel se présentant sous forme de particules d'un calibre d'environ 0,174 micron (ce calibre étant déterminé par des techniques de dispersion ou de diffusion de lumière), un taux de gonflement de 3,2 et une teneur d'environ 4% en polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire de 120.000. Le taux de gonflement et la quantité, ainsi que le poids moléculaire du polymère sensiblement non réticulé sont déterminés de la manière décrite plus haut.

Préparation et évaluation de compositions de revêtement.

On prépare une composition de revêtement claire en dispersant 525 parties du microgel susdécrit dans une solution de 200 parties d'un homopolymère de méthacrylate de méthyle ayant une viscosité relative de 1,15, (déterminée selon la spécification A.S.T.M. D 445-46T, Méthode B à 25°C, dans un viscosimètre d'Oswald, modifié, série 50), dans 1375 parties d'un mélange solvant constitué de 20% de toluène, de 10% de méthyl isobutyl céton, de 20% d'hexane, de 30% de xylène, de 5% de butanol et de 15% d'acétate de 2-éthoxyéthyle.

On prépare aussi une composition de revêtement pigmentée, en dispersant 525 parties du microgel et 294 parties de phtalate de benzyle et de butyle dans un mélange de solvants semblable à celui utilisé pour la préparation de la composition

de revêtement claire, et en y mélangeant une solution de 75 parties d'un copolymère, de 98 parties de méthacrylate de méthyle et de 2 parties d'acide méthacrylique ainsi que 135 parties d'homopolymère de méthacrylate de méthyle possédant des viscosités relatives de 1,130 et 1,145 respectivement, déterminées de la manière décrite plus haut. La composition de revêtement pigmentée est alors additionnée d'une base constituée de 410 parties de pigment de bioxyde de titane dispersée dans le même solvant. La teneur en matières solides de la composition de revêtement pigmentée est d'environ 55% en poids. Les compositions pigmentées et claires sont exemptes de tout dépôt, après plusieurs mois de repos à la température ambiante.

Des panneaux ou plaques en acier traitées à l'aide d'un anti-rouille classique sont revêtus d'une couche de fond en une résine alkyde modifiée par une huile, puis enduits d'une composition de scellement contenant, comme constituant filmogène principal, le produit de la réaction d'acide phosphorique et d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle. Les compositions de revêtement claires et pigmentées suivant la présente invention susdécrites sont appliquées, par pulvérisation, sur les plaques en acier traitées de la manière décrite ci-dessus, et ensuite cuites à environ 93°C pendant 30 minutes. Les compositions en question possèdent des propriétés d'application par pulvérisation sensiblement équivalentes à celles de laques courantes à base de méthacrylate appliquées à une concentration de 20% en matière solide. Les deux compositions de revêtement forment des revêtements uniformes et lisses, qui sont exempts de boursoufflures ou de cloques. Les deux revêtements possèdent une <sup>ex</sup>cellente résistance à l'endommagement et à l'impression, tout en étant durs et durables.

Exemple 2.

On prépare une dispersion aqueuse à l'aide des matières suivantes:

|   | <u>parties</u> |
|---|----------------|
| Eau distillée                           | 4.800          |
| Méthacrylate de méthyle                 | 2.400          |
| Diméthacrylate d'éthylène               | 12             |
| Alkyl sulfate de sodium secondaire      | 18             |
| Persulfate de potassium (solution à 4%) | 60             |

La dispersion est chauffée à 60°C jusqu'à ce que la réaction soit achevée à raison d'environ 85%. On ajoute ensuite au mélange réactionnel 4 parties de thiophénol dissoutes dans 6 parties de toluène et on continue à chauffer pendant 10 minutes à 60°C. A ce moment, la réaction est achevée à raison d'environ 90%. 4 parties supplémentaires de thiophénol dissoutes dans 6 parties de toluène sont ajoutées au mélange réactionnel et l'on continue à chauffer à une température de 60°C, pendant 10 minutes supplémentaires, jusqu'à ce que la réaction soit achevée à raison d'environ 95%. Le produit obtenu est filtré et séché dans un bac à température ambiante, en sorte que l'on obtient, avec un rendement de 94%, un microgel en particules d'environ 0,195 micron, dont le taux de gonflement est d'environ 3,6 et qui contient 4,0% de polymère sensiblement non-réticulé possédant un poids moléculaire moyen (viscosité) de 100.000.

Une composition de revêtement transparente est préparée en dispersant 35 parties du microgel préparé de la manière décrite ci-dessus dans 65 parties du mélange de solvants décrit dans l'exemple précédent, en ajoutant ensuite 10 parties d'un homopolymère de méthacrylate de méthyle dissous dans 50 parties du même solvant, la composition obtenue étant pulvérisée sur des panneaux ou plaques semblables à ceux décrits dans

l'exemple précédent. La composition de revêtement possède des propriétés semblables à celles de la composition de revêtement claire ou transparente décrite dans l'exemple 1.

On prépare une dispersion aqueuse par le procédé décrit plus haut, en utilisant 4.800 parties d'eau, 2.400 parties de méthacrylate de méthyle, 12 parties de diméthacrylate d'éthylène, 16 parties d'alkyl sulfate de sodium (agent dispersant) et 60 parties de persulfate de potassium (initiateur-solution à 4%). Le mélange réactionnel est chauffé à environ 60°C jusqu'à ce que la réaction soit achevée à raison d'environ 98%. Le microgel obtenu est alors filtré et séché de la manière décrite plus haut. Le microgel obtenu a un taux de gonflement d'environ 7,4 et contient 3% de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen d'environ 1.000.000. Lorsque le microgel est utilisé pour former des compositions de revêtement et que ces compositions sont pulvérisées, elles se déposent sous forme de grosses gouttes ayant un diamètre de 0,63 cm à 1,27 cm. Les pellicules séchées du microgel sont irrégulières et sont recouvertes de boursofflures ou cloques. Ce microgel comparatif est indiqué par le point X sur le dessin.

#### EXEMPLE 1.

On prépare une dispersion aqueuse à l'aide des matières suivantes:

|  | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Eau distillée  | 1.200          |
| Méthacrylate de méthyle  | 600            |
| Diméthacrylate d'éthylène                                      | 3              |
| Alkyl sulfate de sodium secondaire<br>(agent dispersant)       | 18             |
| Persulfate de potassium (initiateur-<br>solution aqueuse à 4%) | 60             |

On chauffe le mélange réactionnel à 60°C pendant 169 minutes, jusqu'à ce que la réaction soit achevée à raison d'environ 85%. On ajoute ensuite 300 parties de toluène au mélange réactionnel qui est alors chauffé à la température de reflux,

soit à environ 85°C, tandis que 230 parties d'un mélange binaire toluène-eau distillent en l'espace d'environ 1 heure. Le microgel obtenu est filtré et séché en cuvette à la température ambiante. Le produit a un taux de gonflement de 3,2, environ 4% du polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen d'environ 100.000 et un calibre d'environ 0,1-3 micron. Le microgel décrit ci-dessus est utilisé pour former une composition de revêtement à l'aide des matières suivantes:

|  | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Microgel   | 15             |
| Acétate butyrate de cellulose<br>(viscosité 1/2 seconde) | 5              |
| Bioxyde de titane (pigment)                              | 10             |
| Phosphate de tricrésyle (plastifiant)                    | 5              |
| Solvant  | 65             |

La composition de revêtement obtenue peut être pulvérisée ou étalée aisément à la brosse sur des supports. Elle forme des revêtements lisses et uniformes, qui possèdent une durabilité remarquable, conservent bien leur brillant et sont exempts de boursoffures ou de cloques.

#### EXEMPLE 4.

On prépare une dispersion aqueuse à l'aide de 6.300 parties d'eau, 16,2 parties de lauryl sulfate de sodium, 4,2 parties d'hydroperoxyde de tert.-butyle et on chauffe la dispersion à 90°C. On ajoute ensuite 300 parties d'un mélange de 2.025 parties de méthacrylate de méthyle, 136,8 parties de diméthacrylate d'éthylène et 754,8 parties de phtalate de benzyle et de butyle, ainsi que 63 parties de lauryl mercaptan. Le mélange réactionnel est maintenu à la température de reflux pendant environ 3 heures, en ajoutant de petites fractions du mélange susmentionné de méthacrylate de méthyle, de diméthacrylate d'éthylène et de phtalate de benzyle et de butyle et de lauryl mercaptan au mélange réactionnel. Au cours de cette période, la température du mélange réactionnel augmente d'en-

328194

viron 88 à 98°C. Enfin, le monomère qui n'a pas réagi est éliminé par distillation azéotrope du mélange réactionnel, après quoi le microgel est filtré et séché. Le microgel obtenu a un taux de gonflement d'environ 2,9 et ne contient qu'une trace de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire d'environ 100.000.

#### EXEMPLE 5.

On prépare une dispersion aqueuse à l'aide des matières suivantes :

|  | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Eau distillée  | 400            |
| Méthacrylate de méthyle  | 200            |
| Diméthacrylate d'éthylène                                      | 1,4            |
| Sec. Alkyl sulfate de sodium<br>(agent dispersant)             | 1,5            |
| Persulfate de potassium (initiateur-<br>solution aqueuse à 4%) | 5              |
| Benzène  | 100            |

On agite le mélange réactionnel sous une atmosphère d'azote, pendant 4 heures, à une température de 60°C, jusqu'à ce que la réaction soit achevée à raison d'environ 97,2%. Le microgel obtenu est alors filtré et séché. Le produit obtenu a un taux de gonflement d'environ 2,5 à 3,0 et contient moins de 1% environ de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen (viscosité) de 100.000.

Lorsqu'on utilise 4 parties d'acide méthacrylique ou 10 parties de styrène au lieu d'un poids équivalent de méthacrylate de méthyle, comme ci-dessus, et lorsqu'on opère de la manière susdécrite, on obtient des microgels possédant des propriétés sensiblement semblables à celles décrites plus haut.

#### EXEMPLE 6.

On opère comme dans l'exemple 3, si ce n'est que l'on utilise 6 parties de bisméthacrylamide méthylénique au lieu de diméthacrylamide d'éthylène employé dans cet exemple.

Le microgel obtenu est constitué de particules d'un calibre d'environ 0,167 micron, ce microgel ayant un taux de gonflement d'environ 4 et contenant une certaine quantité de copolymère sensiblement non réticulé tombant dans la zone A du graphique du dessin ci-annexé.

#### EXEMPLE 7.

On forme une dispersion aqueuse à l'aide des matières suivantes:

|  | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Eau distillée  | 1.200          |
| Méthacrylate de méthyle                                    | 420            |
| Acrylate d'éthyle  | 120            |
| Diméthacrylate d'éthylène                                  | 9              |
| Sec. alkyl sulfate de sodium                               | 4,5            |
| Persulfate de potassium (initiateur-solution aqueuse à 4%) | 15             |

La dispersion aqueuse est chauffée à 60°C pendant 130 minutes, puis 300 parties de toluène sont ajoutées et on chauffe au reflux à 85°C à 92°C pendant 45 minutes, tandis que 235 parties d'un mélange binaire d'eau et de toluène sont chassées. Le microgel obtenu est alors filtré et séché, en sorte que l'on obtient un produit possédant un taux de gonflement d'environ 4 à 6 et contenant moins de 5% environ de polymère sensiblement non réticulé dont le poids moléculaire moyen (viscosité) est inférieur à environ 150.000.

#### EXEMPLE 8.

On charge les matières suivantes dans un récipient de réaction, puis on les agite de manière à former une dispersion uniforme que l'on chauffe dans une atmosphère d'azote à une température d'environ 60°C pendant environ 75 minutes :

|   | <u>parties</u> |
|---|----------------|
| Eau distillée                                   | 1.200          |
| Méthacrylate de butyle                          | 600            |
| Diméthacrylate d'éthylène                       | 9              |
| Sec. alkyl sulfate de sodium (agent dispersant) | 9              |
| Persulfate de potassium (solution aqueuse à 4%) | 15             |



A ce moment, 1 partie environ de thiophénol dissoute dans 5 parties de toluène est ajoutée au mélange réactionnel, et on continue à chauffer à 60°C pendant 10 minutes supplémentaires. Finalement, on ajoute environ 1 partie supplémentaire de thiophénol dissoute dans environ 5 parties de toluène et on continue à chauffer à environ 60°C pendant environ 20 minutes. Le mélange réactionnel obtenu est filtré et séché, en sorte que l'on obtient un microgel possédant un taux de gonflement de 5,4 et contenant environ 10% de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen inférieur à environ 160.000.

On prépare une composition de revêtement, en mélangeant un microsol de 50 parties de microgel décrit plus haut, de 65 parties d'acétone et de 65 parties de toluène à une base constituée de 5 parties de noir de carbone (pigment) dispersé dans 5 parties de nitrocellulose et 10 parties de phthalate de benzyle et de butyle. La composition de revêtement obtenue peut être pulvérisée ou étalée à la brosse sur des supports. Après séchage, on obtient des revêtements lisses et uniformes, qui sont exempts de boursoufflures ou de cloques.

#### EXEMPLE 9.

On prépare une dispersion aqueuse à l'aide des matières suivantes

|  | parties |
|--|---------|
| Eau distillée  | 1.200   |
| Méthacrylate de méthyle                                    | 480     |
| Acrylate de méthyle  | 120     |
| Diméthacrylate d'éthylène                                  | 9       |
| Sec.alkyl sulfate de sodium (agent dispersant)             | 4,5     |
| Persulfate de potassium (initiateur-solution aqueuse à 4%) | 15      |

On chauffe le mélange réactionnel à 60°C pendant 205 minutes, après quoi on ajoute 500 parties de toluène et on poursuit la réaction sous reflux, jusqu'à ce que 252 parties de distillat en aient été chassées, en l'espace d'environ 45

minutes. Au cours de la distillation, la température de la réaction augmente d'environ 83 à 95°C. Le produit obtenu se présente sous forme de particules de 0,15 micron. Il possède un taux de gonflement d'environ 4 à 6 et contient une certaine quantité de polymère sensiblement non réticulé tombant dans la zone A du graphique du dessin ci-annexé.

Lorsqu'on utilise 10 parties de diméthacrylate de triéthylène glycol au lieu de diméthacrylate d'éthylène employé dans cet exemple, on obtient des résultats sensiblement identiques.

#### EXEMPLE 10.

Cet exemple décrit des compositions de revêtement suivant la présente invention contenant divers polymères de support.

Le microgel décrit dans l'exemple 1 est mélangé aux matières indiquées, de façon à former des compositions de revêtement présentant les formules suivantes:

#### Composition A.

|   | <u>parties</u> |
|---|----------------|
| Microgel  | 50             |
| Acétate butyrate de cellulose<br>(viscosité 1/2 anacarde) | 50             |
| Méthyl isobutyl acétone                                   | 150            |
| Isopropanol   | 50             |
| Toluène   | 50             |

#### Composition B

|  | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Microgel   | 50             |
| Copolymère de 90% de chlorure de vinyle et 10% d'acétate de vinyle | 50             |
| Méthyl isobutyl acétone  | 150            |
| Isopropanol  | 50             |
| Toluène  | 50             |

#### Composition C

|  | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Microgel   | 50             |
| Homopolymère de méthacrylate de méthyle<br>(viscosité relative 1,15) | 50             |
| Phthalate de Benzyle et de butyle                                    | 40             |
| Acétone  | 150            |
| Toluène  | 50             |

| <u>Composition D</u>   | <u>parties</u> |
|--|----------------|
| Microgel   | 50             |
| Copolymère de 98% de méthacrylate de méthyle et 2% d'acide méthacrylique (viscosité relative 1,15) | 50             |
| Phtalate de benzyle et de butyle   | 40             |
| Acétone  | 150            |
| Toluène  | 50             |

| <u>Composition E</u>  | <u>parties</u> |
|---|----------------|
| Microgel  | 50             |
| Homopolymère de méthacrylate de méthyle (viscosité relative 1,15) | 50             |
| Nitrocellulose (viscosité 1/2 seconde)                            | 20             |
| Phtalate de dibutyle  | 30             |
| Pigment de noir de carbone  | 5              |
| Acétone   | 100            |
| Toluène   | 100            |

Pour préparer la composition E, on forme, de préférence, une base de broyage avec la nitrocellulose, le pigment de noir de carbone, le phtalate de dibutyle plastifiant et, si on le désire, une petite fraction de solvant; une solution du polymère de méthacrylate de méthyle est mélangée à ladite base, après quoi la composition obtenue est mélangée à un micronol liquide du même type et d'un solvant.

Chaque des compositions de revêtement décrites ci-dessus peut être appliquée par pulvérisation ou à la brosse sur des supports et séchée, en formant des revêtements lisses et uniformes, qui sont exempts de boursoufflures ou de cloques. Par ailleurs, au lieu du microgel de l'exemple 1, utilisé ci-dessus, on peut faire usage de n'importe quel autre microgel décrit dans les autres exemples précédentes. On obtient alors des compositions de revêtement similaires avec des résultats similaires.

#### REVENDICATIONS.

1.- Microgel, caractérisé en ce qu'il comprend un copolymère réticulé de 95,0 à 99,9 mole pourcent d'un monomère

monoéthyléniquement insaturé, dont une proportion majeure est constituée par un ester alcoylique inférieur de l'acide méthacrylique, ainsi que 5 à 0,1 mole pourcent d'un agent de réticulation contenant au moins deux doubles liaisons éthyléniques, le microgel ayant un taux de gonflement dans le toluène de 2 à 6 et étant sensiblement exempt de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen déterminé d'après sa viscosité supérieur à 200.000.

2.- Microgel suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère est constitué de 99,5 à 99,9 mole pourcent du monomère monoéthyléniquement insaturé et de 0,5 à 0,1 mole pourcent de l'agent de réticulation.

3.- Microgel suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'une proportion majeure du monomère monoéthyléniquement insaturé est constituée par du méthacrylate de méthyle.

4.- Microgel suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il possède un taux de gonflement de 3 à 4.

5.- Microgel suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est du diméthacrylate d'éthylène ou du méthylène bisméthacrylamide.

6.- Composition de revêtement, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une dispersion lyophile dans un véhicule organique liquide d'au moins un microgel suivant l'une ou l'autre des revendications précédentes.

7.- Composition de revêtement, caractérisée en ce qu'elle est constituée par une dispersion lyophile dans une solution polymère d'au moins un microgel suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 5.

8.- Composition de revêtement suivant la revendication 7, caractérisée en ce que la solution polymère contient 25 à 50 parties en poids d'un polymère linéaire de méthacrylate de

méthyle et 50 à 75 parties en poids de microgel, le monomère monoéthyléniquement insaturé à partir duquel le microgel a été formé étant du méthacrylate de méthyle.

8.- Procédé pour la production d'un microgel, caractérisé en ce qu'on forme une dispersion aqueuse de 95 à 99,9 proportions molaires de monomère monoéthyléniquement insaturé, dont une fraction majeure est constituée par un ester alcoylique inférieur de l'acide méthacrylique, et de 5 à 0,1 proportions molaires d'un agent de réticulation contenant au moins deux doubles liaisons éthyléniques, on chauffe la dispersion obtenue à une température comprise entre 40 et 100°C, jusqu'à ce que le taux de gonflement du microgel obtenu dans le toluène soit de 2 à 6 et, au cours de la réaction, on ajoute à la dispersion un solvant non miscible à l'eau ou un agent de transfert de chaîne, afin d'empêcher la formation de polymère sensiblement non réticulé ayant un poids moléculaire moyen, déterminé par sa viscosité, supérieur à 200.000.

10.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce que 25 à 100%, par rapport au poids des monomères, d'un solvant non miscible à l'eau pour les monomères est ajouté à la dispersion, lorsque la réaction est achevée à raison de 80 à 95% et en ce que la réaction est poursuivie jusqu'à ce que le taux de gonflement du microgel obtenu dans le toluène soit compris entre 2 et 6.

11.- Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on ajoute 0,05 à 1% d'agent de transfert de chaîne par rapport au poids des monomères, à la dispersion lorsque la réaction est achevée à raison de 80 à 95% et en ce qu'on poursuit la réaction jusqu'à ce que le taux de gonflement dans le toluène du microgel obtenu soit compris entre 2 et 6.

12.- Procédé pour la production d'un microgel, caractérisé en ce qu'on forme une dispersion aqueuse de 95 à 99,9 proportions

13.- Procédé pour la production d'un microgel, caractérisé en ce qu'on ajoute à de l'eau, à une température de 40 à 100°C, tout en ajoutant 95 à 99,9 proportions molaires d'un monomère monoéthyléniquement insaturé, dont une fraction majeure est constituée par un ester alcoylique inférieur de l'acide méthacrylique, 5 à 0,1 proportions molaires d'un agent de réticulation contenant au moins deux doubles liaisons éthyléniques, ainsi que 0,25 à 1 mole d'un agent de transfert de chaîne par mole d'agent de réticulation, le tout correspondant sensiblement à celui auquel les monomères réagissent l'un avec l'autre et on continue la réaction jusqu'à ce que le taux de gonflement du microgel obtenu dans le toluène soit de 2 à 6.

14.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 9, 11 et 13, caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaîne est du thiophénol, du 4-méthylphényl mercaptan, un alkyl mercaptan contenant 2 à 6 atomes de carbone, du tétra-bromure de carbone, de l'éthyl benzène, du pentaphénylthane ou du thioglycolate d'éthyle.

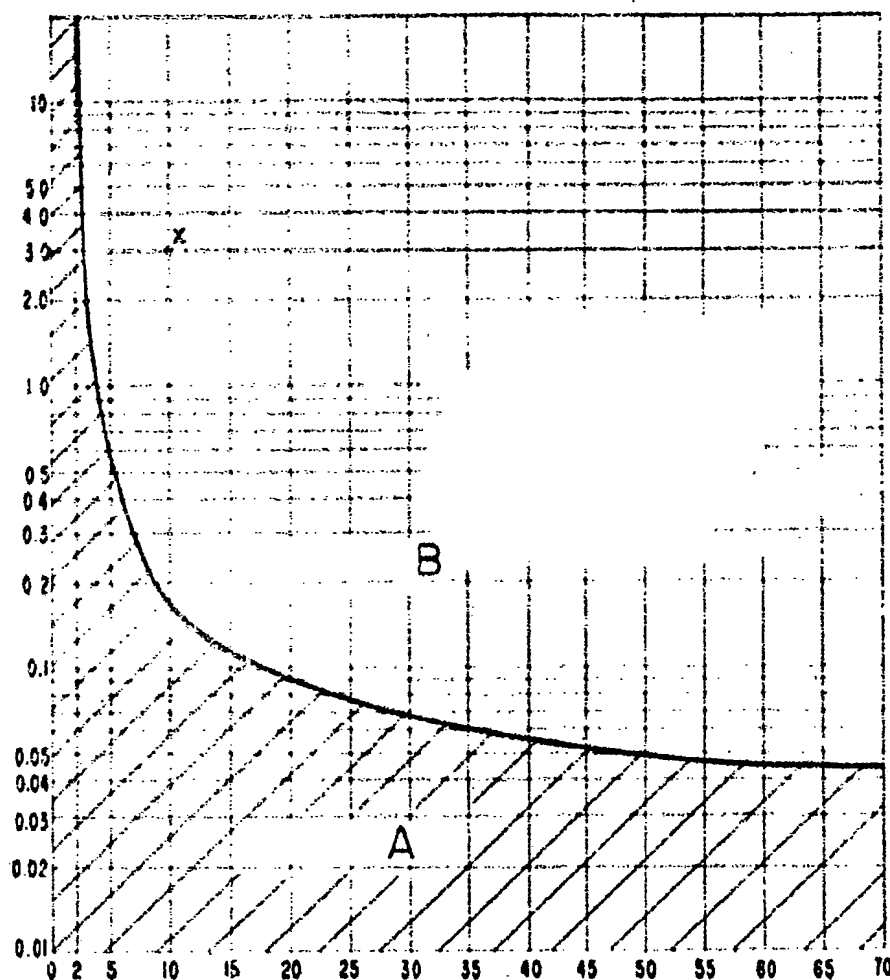
15.- Microgel, en substance, tel que décrit dans les exemples 1 à 9.

16.- Procédé pour la production d'un microgel suivant l'une ou l'autre des revendications 1 à 14, en substance, tel que décrit dans les exemples 1 à 9.

17.- Composition de revêtement suivant la revendication 6, en substance, telle que décrite dans l'un quelconque des exemples 1 à 3, 8 et 10.

*E. J. du Pont de Nemours and Company.*

628194



BRUX 1. 8 février 1963.  
 P. E. J. du Pont de  
 Nemours and Company.  
 P. 1. A. VAN DER BEEKEN



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number  
EP 03 02 3703

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Category  | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim                                   | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7) |
| X   | EP 0 718 326 A (RÖHM GMBH)<br>26 June 1996 (1996-06-26)<br>* claim 1 *        | 1-18  | C08F2/38<br>C08F220/12<br>C09D157/00         |
| X   | BE 628 194 A (DU PONT DE NEMOURS)<br>* claims 1,9 *                           | 1-18  |  |
| D,A   | GB 2 294 467 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.)<br>1 May 1996 (1996-05-01)           |   |  |
|   |   |   | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)         |
|   |   |   | C08F   |
| The present search report has been drawn up for all claims  |   |   |  |
| Place of search<br>THE HAGUE  |   | Date of completion of the search<br>29 January 2004 | Examiner<br>Cauwenberg, C                    |
| <p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: particularly relevant if taken alone<br/> Y: particularly relevant if combined with another document of the same category<br/> A: technological background<br/> O: non-written disclosure<br/> P: intermediate document</p> <p>T: theory or principle underlying the invention<br/> E: earlier patent document, but published on, or after the filing date<br/> D: document cited in the application<br/> L: document cited for other reasons<br/> &amp;: member of the same patent family, corresponding document</p> |   |   |  |

1  
EPO FORM 1503 01/02 (P04001)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**